



УДК 549.61:538.955:539.219.3

© 2009

В. В. Радчук

Аномальний радіаційний відгук алюмінієвих центрів у кварці та ретроспективна ЕПР дозиметрія

(Представлено академіком НАН України В. Г. Бар'язтаром)

Описано механізм формування і кінетику накопичення радіаційно-індукованих парамагнітних центрів, пов'язаних з домішками алюмінію, у кристалах кварцу різного типу. Досліджено зразки, що містять різні концентрації алюмінію, який заміщує кремній. Показано, що для досліджених зразків існують ситуації, коли кількість парамагнітних алюмінієвих центрів, які продукуються опроміненням, не залежить від концентрації домішкового алюмінію, а визначається тільки дозою опромінення. Встановлені вимоги, необхідні для реалізації вказаного універсального радіаційного відгуку кварцу.

Ретроспективна дозиметрія дозволяє вирішувати широкий круг питань, пов'язаних з відновленням радіаційної історії місцевості, технічних об'єктів, а також людини [1–3]. Інтерес до ретроспективної дозиметрії зумовлений зростаючою роллю атомних електростанцій у виробництві електроенергії, все більш широким використанням радіоактивних елементів в науці й техніці, а також можливими терористичними актами з використанням так званих брудних бомб, що містять радіонукліди. Ретроспективну реконструкцію дозових навантажень, як правило, проводять за допомогою електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [1] і термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) [4]. Одним з найпоширеніших матеріалів, який використовується для реконструкції дозових навантажень, є кварц (діоксид кремнію SiO_2) [1–3]. Це зумовлено тим, що діоксид кремнію входить до складу ґрунтів, будівельних матеріалів і різних технічних виробів.

Найважливішу роль у формуванні радіаційного відгуку кварцу, що визначається за допомогою ЕПР і ТСЛ, відіграють радіаційно-стимульовані центри, пов'язані з домішковими іонами Al^{3+} . Ці іони ізоморфно заміщають в структурі кварцу іони Si^{4+} , що формують SiO_4 тетраедри [5]. Під впливом опромінування домішкови AlO_4 тетраедри змінюють свій зарядний стан і перетворюються в радіаційно стимульовані парамагнітні центри. Кількість цих алюмінієвих центрів визначає інтенсивність як сигналів ЕПР, так і піків ТСЛ, за допомогою яких проводять реконструкцію дозових навантажень. Незважаючи на велику кількість виконаних досліджень [5–8], багато питань в області ретроспективної дозиметрії кварцу залишаються вивченими недостатньо. Це стосується, зокрема, механізмів формування і кіне-

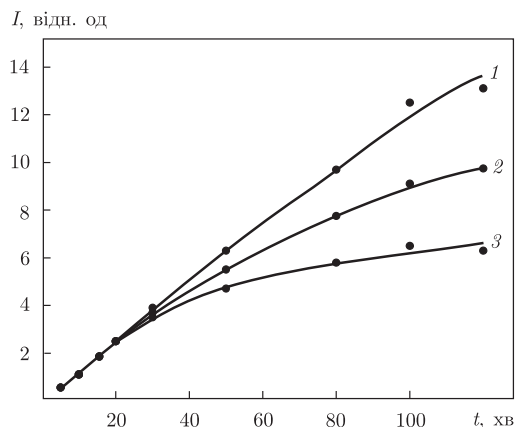


Рис. 1. Дозові залежності для $\text{Al}(\text{O}^-)$ центрів в кварці: I — інтенсивність сигналу ЕПР, відн. од.; t — час опромінювання, хв. Криві 1–3 відповідають зразкам кварцу, позначеним цими ж цифрами

тики накопичення радіаційних центрів і впливу кількості і складу домішок на формування радіаційного відгуку кварцу.

Метою даної роботи є опис механізму знайденого нами аномального ефекту, який виявляється в універсальності радіаційного відгуку кварцу, а також з'ясування критеріїв, при виконанні яких має місце ця універсальність.

Матеріали і методи. Експериментальні дослідження виконані на порошкоподібних зразках кварцу трьох типів, які позначені цифрами 1–3. Зразок 1 відповідає природному димчастому кварцу, зразок 2 — кварцу, який був виділений з цегли, а зразок 3 — синтетичному кварцу, отриманому за допомогою гідротермального синтезу. Концентрація алюмінію в зразку 3 дорівнювала приблизно 10^{17} см^{-3} . Співвідношення концентрацій алюмінію в зразках 1, 2 і 3 приблизно дорівнювало 10 : 5 : 1. Перед опроміненням всі зразки були піддані відпалу протягом однієї години при температурі 700°C . Відпал виконувався для переведення всіх дефектів структури в непарамагнітний стан [5]. Опромінення зразків проводилося за допомогою рентгенівської трубки РУП-120 (напруга антикатада 100 кВ, струм 2 мА). Час опромінення варіювався від 5 до 120 хв. Доза опромінення за максимальним часом експозиції — приблизно $5 \cdot 10^3$ Грей.

Запис спектрів ЕПР проводився на спектрометрі ERS-231 (Німеччина), який працює в трисантиметровому діапазоні довжин хвиль. Частота модулюючого магнітного поля дорівнювала 100 кГц, а потужність мікрохвильового поля — приблизно 5 мВт. Спектри ЕПР реєструвалися за температури кипіння рідкого азоту ($T = 77 \text{ K}$).

Результати та обговорення. У відпалених, але не опроміненних зразках кварцу сигнали ЕПР відсутні. Проте після опромінення у всіх зразках можна зареєструвати сигнали ЕПР, зумовлені алюмінієвими $\text{Al}(\text{O}^-)$ центрами. Радіоспектроскопічні характеристики $\text{Al}(\text{O}^-)$ центрів, які є дірчастими O^- центрами, пов'язаними з домішковими AlO_4 тетраедами, наведені, наприклад, в роботі [5]. Залежності інтенсивності сигналів ЕПР від часу опромінення для зразків 1–3 демонструє рис. 1. Точність визначення інтенсивності сигналів дорівнює приблизно 5%. Як видно з рис. 1, за великого часу опромінення ($t > 30$ хв) залежності інтенсивності сигналів ЕПР від часу опромінення для різних зразків істотно не однакові. Ця відмінність інтенсивності сигналів ЕПР в зразках 1–3 зумовлена різною концентрацією домішкових алюмінієвих тетраедрів, які під дією опромінення переходять в парамагнітний стан. При великих дозах опромінення залежності, наведені на рис. 1, досягають

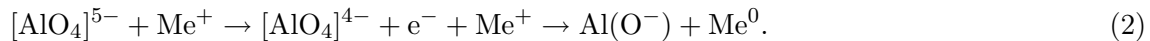
максимального значення (виходять на полицю), при цьому співвідношення інтенсивності сигналів ЕПР в різних зразках приблизно пропорційне кількості домішкового алюмінію.

Важливо відзначити, що, згідно з рис. 1, на початковій ділянці дозової залежності ($t < 20$ хв) радіаційний відгук кварцу, пов'язаний з домішковим алюмінієм, не залежить від кількості домішкового алюмінію, а визначається тільки дозою опромінення. Таким чином, для досліджених зразків кварцу є область універсального (не залежного від особливостей структури, складу і кількості домішок) радіаційного відгуку. Наявність області з універсальним радіаційним відгуком відкриває нові можливості для підвищення ефективності методів ретроспективної дозиметрії, а також є важливою для багатьох інших застосувань методу ЕПР. Проте для успішного застосування ефекту, проілюстрованого на рис. 1, необхідно з'ясувати його механізм, а також встановити критерії, під час виконання яких має місце вказаний універсальний радіаційний відгук.

Механізми формування і кінетика накопичення радіаційних центрів. Структуру вихідного дефекту (передцентра), який під час опромінення кварцу формує $\text{Al}(\text{O}^-)$ центри, можна пояснити за допомогою схеми



Відповідно до схеми (1), в структурі кварцу має місце ізоморфне заміщення $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, при цьому іон Me^+ відіграє роль зарядового компенсатора, який локалізується поблизу домішкового AlO_4 тетраедра. Як іони Me^+ можуть виступати іони Li^+ , Na^+ або протони H^+ . Під дією гамма-квантів мають місце такі перетворення:



Завдяки опроміненню один з іонів кисню домішкового $[\text{AlO}_4]^{5-}$ тетраедра втрачає електрон (захоплює дірку) і переходить в парамагнітний стан $[\text{AlO}_4]^{4-}$, який відповідає парамагнітному центру $\text{Al}(\text{O}^-)$. Під час формування $\text{Al}(\text{O}^-)$ центрів іон Me^+ дифундує від AlO_4 тетраедра і локалізується біля різних дефектів структури. Електрон, видалений під дією опромінення від AlO_4 тетраедра, локалізується на будь-яких електронних пастках, серед яких можуть бути також й іони Me^+ . Для простоти викладу в схемі (2) відображено саме таку ситуацію і, відповідно, позначення Me^0 в (2) слід розглядати як іон-компенсатор, що захопив електрон і локалізувався далеко від парамагнітного $\text{Al}(\text{O}^-)$ центра. Під час нагрівання зразка до високих температур ($T > 400$ °C) має місце зворотний процес. Іон O^- захоплює електрон і переходить в непарамагнітний стан O^{2-} , іон-компенсатор знову дифундує до AlO_4 тетраедра і, кінець кінцем, має місце відновлення ситуації, яка мала місце до опромінення зразка.

У рамках зонної теорії твердих тіл процес накопичення радіаційних $\text{Al}(\text{O}^-)$ центрів можна описати за допомогою системи рівнянь, яка відповідає моделі, наведеній на рис. 2.

$$\frac{dp}{dt} = S_1 D' - s_2(N_1^0 - N_1)p, \quad (3)$$

$$\frac{dn}{dt} = S_1 D' - s_3 N_1 n - s_4(N_2^0 - N_2)n, \quad (4)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = s_2(N_1^0 - N_1)p - s_3 N_1 n. \quad (5)$$

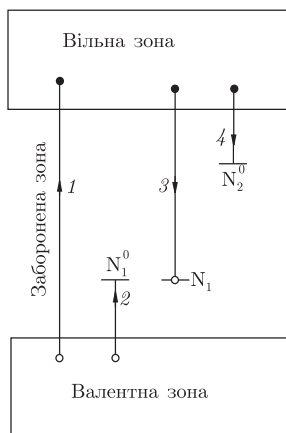


Рис. 2. Модель для опису процесів накопичення радіаційно-стимульованих парамагнітних центрів. Процес 1 відповідає генерації електронів і дірок у вільній і валентній зонах відповідно, а процеси 2, 3 і 4 пов'язані з рекомбінацією дірок (2) і електронів (3, 4)

Рівняння (3) і (4) описують процеси генерації і рекомбінації дірок (p) і електронів (n) у вільній і валентній зонах кварцу відповідно, а рівняння (5) — залежність кількості $\text{Al}(\text{O}^-)$ центрів від дози опромінення. В цих рівняннях D' — потужність дози опромінення, а S_1 — коефіцієнт, що визначає ефективність процесів генерації електронів і дірок під дією опромінення. Величина N_1^0 вказує концентрацію предцентрів алюмінієвих центрів (тобто відповідає концентрації домішкового алюмінію), а N_1 — концентрація парамагнітних $\text{Al}(\text{O}^-)$ центрів, утворених в результаті захоплення дірки дефектом N_1^0 . Величини N_2^0 і N_2 указують кількість вихідних пасток електронів і пасток, які захопили електрон. Коефіцієнти s_2 , s_3 і s_4 в рівняннях (3)–(5) характеризують ефективність відповідних процесів рекомбінації електронів і дірок (див. рис. 2). Відзначимо, що процес генерації електронів і дірок в кварці (який визначається членом $S_1 D'$) не залежить від кількості домішок і визначається тільки особливостями структури зразка і характеристиками радіаційних полів, діючих на зразок. Проте процеси рекомбінації електронів і дірок істотно залежать від кількості і характеристик дефектів, що формують електронні і дірчасті пастки.

Для знаходження $N_1(t)$, тобто залежності кількості $\text{Al}(\text{O}^-)$ центрів від часу (дозы) опромінення зробимо ряд припущень. Вважатимемо, що

$$N_1^0 \gg N_1, \quad (6)$$

$$N_2^0 \gg N_2, \quad (7)$$

$$s_4 N_2^0 \gg s_3 N_1. \quad (8)$$

Умови (6) і (7) означають, що лише невелика кількість предцентрів N_1^0 перейшла в парамагнітний стан N_1 і що кількість електронних пасток, які захопили електрон N_2 , набагато менша загальної кількості електронних пасток N_2^0 . Умова (8) означає, що процес захоплення електронів пастками N_2^0 набагато ефективніший, ніж пастками, сформованими $\text{Al}(\text{O}^-)$ центрами (див. рис. 2).

Якщо умови (6)–(8) виконуються, то залежності концентрації дірок і електронів від часу (дозы) опромінення визначатимуться формулами

$$p(t) = p_0 [1 - \exp(-W_p t)], \quad p_0 = S_1 D' / s_2 N_1^0, \quad W_p = s_2 N_1^0, \quad (9)$$

$$n(t) = n_0[1 - \exp(-W_n t)], \quad n_0 = S_1 D' / s_4 N_2^0, \quad W_n = s_4 N_2^0. \quad (10)$$

Вважатимемо, що за час порядку $(W_p)^{-1}$ і $(W_n)^{-1}$ продукується невелика кількість центрів N_1 (порівняно з кількістю центрів, створених за час опромінювання t). Тоді для залежності $N_1(t)$ можна отримати:

$$N_1(t) = N_{\max}[1 - \exp(-Wt)]. \quad (11)$$

У цьому виразі максимально можлива кількість $\text{Al}(\text{O}^-)$ центрів — N_{\max} і швидкість продукування $\text{Al}(\text{O}^-)$ центрів — W відповідають формулам

$$N_{\max} = N_1^0(1 + s_3 N_1^0 / s_4 N_2^0)^{-1}, \quad (12)$$

$$W = S_1 D'(1 + s_3 N_1^0 / s_4 N_2^0)(N_1^0)^{-1}. \quad (13)$$

На початковій ділянці дозової залежності, тобто якщо $Wt \ll 1$, формула (11) набуває вигляду

$$N_1(t) = S_1 D. \quad (14)$$

У формулі (14) D дорівнює $D't$, тобто відповідає дозі опромінення. Оскільки коефіцієнт S_1 не залежить від концентрації домішок, то в рамках зроблених наближень, згідно з формулою (14), кількість радіаційно-індукованих центрів в зразку визначається тільки дозою опромінення і не залежить від кількості ні електронних, ні дірчастих пасток.

Стосовно кварцу з домішками алюмінію формула (14) означає, що під час виконання вказаних вище умов кількість радіаційно-індукованих алюмінієвих центрів $\text{Al}(\text{O}^-)$ в кварці визначається дозою опромінення і не залежить від концентрації домішкового алюмінію, а також від концентрації інших електронно-дірчастих пасток. Відповідно, можна сказати, що радіаційний відгук кварцу (під час виконання описаних умов) є універсальним, тобто для різних зразків з різною концентрацією домішкового алюмінію дозові залежності для алюмінієвих центрів збігаються.

Експериментальні дані на рис. 1 підтверджують справедливості наведених вище розрахунків. Оскільки кількість домішкового алюмінію в досліджених зразках неоднакова, то інтенсивності сигналів ЕПР, зумовлених алюмінієвими центрами, за великих доз опромінювання в зразках 1–3 є різними. Разом з тим, на початковій ділянці дозової залежності (до доз, що приблизно дорівнюють $2 \cdot 10^2$ Грей) радіаційний відгук для різних зразків є однаковим.

На підставі даних експерименту (див. рис. 1) і проведених розрахунків можна зробити такі висновки: 1) основні пастки дірок у всіх досліджених зразках кварцу пов'язані з домішками алюмінію; 2) рекомбінація електронів, створених опроміненням у вільній зоні кварцу, не пов'язана з алюмінієвими центрами, а зумовлена пастками іншого типу. Умови 1 і 2, наведені вище, виконуються для більшості зразків природного і синтетичного кварцу, оскільки ізоморфізм $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ присутній в достатній кількості в переважній більшості зразків. Навіть в зразках оптичного кварцу (в процесі синтезу якого застосовують спеціальні заходи щодо зменшення кількості домішкового алюмінію, що створює під дією опромінення димчасте забарвлення) не вдається уникнути наявності домішкового алюмінію, який виявляється в кварці як неконтрольована домішка [5].

Описані вище результати мають велике значення для ретроспективної дозиметрії, оскільки дозволяють користуватися універсальною калібрувальною кривою, що істотно спрощує процедуру реконструкції доз і робить її більш експресною та достовірною. Описані закономірності можуть мати місце не тільки для кварцу, але і для інших матеріалів, зокрема для емалі зубів, яка широко використовується в ретроспективній ЕПР дозиметрії людини.

Незалежність інтенсивності радіаційно-індукованих сигналів ЕПР від кількості домішок, що формують ці сигнали, має велике значення не тільки для ретроспективної дозиметрії, але і для багатьох інших застосувань методу ЕПР. У мінералогії, фізиці, хімії, біології та інших областях знань за інтенсивністю радіаційно-стимульованих сигналів ЕПР часто визначають кількість домішок, що містяться в досліджуваних об'єктах. Наведені вище результати показують, що такі ЕПР вимірювання можуть призводити до значних помилок, оскільки інтенсивності сигналів ЕПР можуть, по-перше, не залежати від концентрації досліджуваних домішок, а, по-друге, істотно залежати від співвідношення концентрацій різного роду електронно-дірчастих пасток. Для правильних висновків, заснованих на ЕПР радіаційно-стимульованих сигналів, крім інформації про ці сигнали, необхідна також інформація про характеристики як електронних, так і дірчастих пасток, що є в досліджуваних зразках.

1. Ikeya M. New application of electron spin resonance. Dating, dosimetry and microscopy. – Singapore: World Scientific, 1993. – 500 p.
2. Брик А. Б., Радчук В. В. Инструментальная ретроспективная дозиметрия // Природа. – 1994. – № 2. – С. 3–7.
3. Retrospective dosimetry and dose reconstruction. Experimental collaboration project No 10. – / Eds. I. Bailiff, V. Stepanenko. – Brussels: Europ. Commiss., 1996. – 115 p.
4. Aitken M. J. Thermoluminescence dating. – London: Academic press, 1985. – 359 p.
5. Матяш И. В., Брик А. Б., Заяц А. П., Мазыкин В. В. Радиоспектроскопия кварца. – Киев: Наук. думка, 1987. – 167 с.
6. Радчук В. В., Брик А. Б. Свойства нативных и радиационно-стимулированных радикалов в эмали зубов и проблемы ретроспективной ЭПР дозиметрии // Минерал. журн. – 2006. – 28, № 4. – С. 21–31.
7. Брик А. Б., Дегода В. Я., Маразуев Ю. А., Радчук В. В. Реконструкция доз радиоактивного облучения кристаллов кварца из Чернобыльской зоны // Журн. прикл. спектроскопии. – 1996. – 63, № 1. – С. 158–160.
8. Брик А. Б., Дегода В. Я., Маразуев Ю. А., Щербина О. И. О механизме образования туннельных центров в кварце по данным ЭПР // Физика твердого тела. – 1996. – 38, № 1. – С. 107–114.

Інститут телекомунікацій і глобального
інформаційного простору НАН України, Київ

Надійшло до редакції 20.10.2008

V. V. Radchuk

The anomalous radiation-induced response of Al centers in quartz and retrospective EPR dosimetry

The mechanism of formation and the kinetics of accumulation of radiation-induced paramagnetic centers related to Al impurities in quartz crystals of various types are described. For specimens with various concentrations of Al which substitutes Si, it is shown that there exist situations where the number of radiation-induced paramagnetic Al centers is independent of the concentration of Al and is defined only by the radiation dose. The conditions necessary for a realization of the indicated universal radiation-related response of quartz are established.